

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-032162

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

---

(51)Int.Cl. D04H 5/04  
D04H 5/00  
D21H 13/40  
D21H 15/12  
D21H 27/00  
H01M 4/86  
H01M 8/02  
H01M 8/10

---

(21)Application number : 2000-187759 (71)Applicant : JOHNSON MATTHEY PLC

(22)Date of filing : 22.06.2000 (72)Inventor : BROWN KAREN LEANNE  
GASCOYNE JOHN MALCOLM

---

(30)Priority

Priority number : 99 9914499 Priority date : 22.06.1999 Priority country : GB

---

### (54) NONWOVEN FIBER WEB

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonwoven fabric fiber web, to provide an ion conductive membrane comprising the nonwoven web, and to use the same for a fuel battery.

SOLUTION: This nonwoven fabric fiber web comprises a plurality of first amorphous silica fibers oriented in the x-direction, the y-direction and, if necessary, the z-direction, and, if necessary, bound with one or more binder substances. Therein, one or more continuous strands each comprising one or more second amorphous silica fibers are embedded in the nonwoven fiber web.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] It is the nonwoven fiber web which comes to contain two or more first amorphous silica fiber. It comes to carry out orientation of said first amorphous silica fiber in the direction of z x directions, the direction of y, and if needed. If needed, it comes to band together with a kind or the binder matter beyond it, and 1 or the continuation strand beyond it is embedded into said nonwoven fiber web. And here The nonwoven web to which each continuation strand is characterized by coming to contain 1 or the second amorphous silica fiber beyond it.

[Claim 2] The nonwoven web according to claim 1 the continuation strand currently embedded into the web may be in the same depth, and may be in the different depth, or may be [ web ] those combination.

[Claim 3] The nonwoven web according to claim 1 or 2 which comes to have the polymer by which 1 or the continuation strand beyond it is applied to the front face of the strand, or was \*\*\*\*(ed) in SURANDO.

[Claim 4] A nonwoven web given in any 1 term of claims 1-3 in the range whose diameter of the second fiber is 0.1-50 microns.

[Claim 5] A nonwoven web given in any 1 term of claims 1-4 which is what is chosen from the group which the first fiber becomes from continuous glass fiber and a staple fiber.

[Claim 6] The nonwoven web according to claim 5 whose continuous glass fiber is [ the average die length ] longer than 3mm.

[Claim 7] The nonwoven web according to claim 5 the average die length of whose a staple fiber is a less than 3mm thing.

[Claim 8] Ion conductivity film characterized by this filler matter coming to contain an ion conductivity polymer in any 1 term of claims 1-7 coming [ the nonwoven fiber web and filler matter of a publication ].

[Claim 9] Film according to claim 8 whose ion conductivity polymer is a proton conductivity polymer.

[Claim 10] Film according to claim 8 or 9 with which the filler matter comes to contain a non-ion conductivity polymer further.

[Claim 11] Film given in any 1 term of claims 8-10 to which the filler matter comes to contain a kind or the particulate matter beyond it further.

[Claim 12] Film according to claim 11 by which a kind or the particulate matter beyond it is first covered with the polymer of an ion conductivity polymer, the hydrophobicity of non-ion conductivity, or a hydrophilic property, or a catalyst.

[Claim 13] Catalyst covering film which comes to contain the film of a publication in any 1 term of claims 8-12.

[Claim 14] The membrane electrode assembly which comes to contain the film of a publication in any 1 term of claims 8-12.

[Claim 15] The fuel cell which comes to contain the film of a publication in any 1 term of claims 8-12.

[Claim 16] The fuel cell which comes to contain the catalyst covering film according to claim 13.

[Claim 17] The fuel cell which comes to contain a membrane electrode assembly according to claim 14.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Background of the Invention] Field this invention of invention relates to the membrane electrode assembly which comes to contain the film which consists of a new nonwoven fiber web which has a continuous strand for reinforcement, and this web, and this film. Altogether, these are applied to electrochemical equipment as it is used for a fuel cell. This invention relates to the manufacture approach of this web, the film, and a membrane electrode assembly again.

[0002] Fundamentally, a background technical electrochemical cell always comes to contain the electrolyte of a solid-state or a liquid, and two electrodes, an anode plate and cathode. A necessary electrochemical reaction occurs with these electrodes. A fuel cell is an energy conversion machine which transforms efficiently into electric energy the chemical energy in which the fuel for a cell was stored, and generates power by combining the hydrogen currently stored as a gas, or the methanol and oxygen which are stored as a liquid or a gas. This hydrogen or methanol oxidizes in the anode plate of a fuel chemical cell, and oxygen is returned in cathode. the reagin and/or the product of a gas [ these cells ] -- the inside of the cell electrode structure -- and/or, you have to make it spread outside For the reason, an electrode is specially designed to porosity in order to diffuse a gas, consequently it makes the optimal contact to the reactive site in an electrode, and makes a reaction rate the highest. The electrolyte which must touch two electrodes in order to maintain electric contact in a fuel cell may be acid or alkaline a liquid or a solid-state. Also in a series of commercial scenes containing the object for immobilization, or a portable power unit, it is more efficient and a proton exchange film fuel cell (PEMFC) is a fuel cell of the most suitable type applied widely as a substitute of the internal combustion engine of transportation as a power generating technique with little emission. PEMFC -- setting -- a fuel -- hydrogen -- be -- a methanol -- be -- an electrolyte is a solid-state poly membrane of proton conductivity which generally uses the perfluoro-sulfonic-acid matter as the base.

[0003] In PEMFC, the lamination laminating structure made from the film and two electrodes is known as a membrane electrode assembly (MEA). Although this MEA consists of several layers typically, generally it can be considered to consist of five layers fundamentally. These layers are mainly defined by those functions. In order to bring the rate of necessary electrode reaction forward, the electrode catalyst the object for anode plates and for cathode is included in each membranous field, respectively. If it is in contact of each layer including an electrode catalyst, this layer comes to contact the film in that opposite side, and each layer is an anode plate gaseous diffusion base material layer and a cathode gaseous diffusion base material layer. An anode plate gaseous diffusion base material is porosity, and in order to make electrochemical oxidation of hydrogen or a methanol into max, the hydrogen or the methanol which is reagin enters from the reagin fuel-supply side of this base material, it passes along a base material after that, and it is designed so that it may be spread in a layer including the electrode catalyst which generally uses a platinum metal as the base. The anode plate electrode catalyst bed is designed also so that the same electrode catalytic-reaction part may be contacted again and a proton conductivity electrolyte may be included on a certain level. When an acid electrolyte is used, the product

of an anodic reaction is a proton and this is efficiently carried to catholyte through an electrolyte after that from an anodic reaction part. A cathode gaseous diffusion base material is also porosity, and oxygen or air goes into this base material, and it is designed so that it may be spread in the reactive site of an electrode catalyst bed. A cathode electrode catalyst combines a proton and oxygen, makes water generate, and it is designed so that the same electrode catalytic-reaction part may be contacted and a proton conductivity electrolyte may be included on a certain level. The water which is a product must be diffused and left from the cathode structure after that. The structure of cathode must be designed so that the water which is a product may be removed efficiently. If water collects all over cathode, it will become difficult for the oxygen which is reagin to be spread in a reactive site, and, for the reason, the engine performance of a fuel cell will fall. In PEMFC which uses a methanol as a fuel, since water is contained in the methanol, additional water exists. This water is carried to a cathode side from an anode plate side through the film. It is necessary to remove the water whose amount increased in cathode. However, if water is superfluously removed from the cathode structure when a proton conductivity film electrolyte is used, the film may dry and the engine performance of a fuel cell will also fall.

[0004] MEA can be assembled by some approaches and can be completed. An electrode catalyst bed can be stuck on one field of a gaseous diffusion base material, and what is known as a gaseous diffusion electrode can be made. Then, MEA is made combining these two gaseous diffusion electrodes and the solid-state film of proton conductivity. Or MEA may be formed from two porous gaseous diffusion base materials and the proton conductivity solid-state poly membrane (henceforth the catalyst covering film or CCM) which gave the catalyst to both sides. Moreover, you may make from the solid-state polymer of proton conductivity which gave the catalyst to the side which faces one gaseous diffusion electrode, one gaseous diffusion base material, and this gaseous diffusion base material in MEA.

[0005] Conventionally, the proton conductivity film electrolyte of the solid-state used for PEMFC or other equipments is chosen from the fault fluorination film currently sold by the trade name of Film (E.I.DuPont de Nemours and Co.) R, for example, Nafion, commercial ASHIPU REXX R (Asahi Chemical), and the commercial deflection myon R (Asahi glass incorporated company). In PEMFC, the ion conductivity of a high level has been typically obtained for membranous thickness as 200mm or less. However, it is necessary to set membranous thickness to less than 50mm preferably less than 100mm in the fuel cell of the high power density which progressed. Such film is asked also for the water of a high level existing in the film, in order to carry out hydration of the proton efficiently and to acquire high proton conductivity. Change of the dimension produced as membranous water (hydration) level changes is a big problem at the time of assembling MEA. It is because the stress produced by change of hydration at the heat adhesion process of being used ordinarily may become so large that adhesion between a catalyst, the film or a catalyst, and a base material is destroyed. Moreover, by change of the dimension produced by change of membranous hydration level, in case MEA with a large (for example, larger 500cm than 2) area is assembled, the handling of the film becomes quite difficult. Handling becomes difficult, so that the film is thin.

[0006] In order to deal with these problems, the bipolar membrane structure was made. It was developed for [ other ] applications and depended, and in order to suppress change of such a dimension to the minimum, "macroscopic" reinforcing materials like the woven polytetrafluoroethylene (PTFE) were incorporable into the film thick type (for example, > 350mm). However, these thick ingredients have ion conductivity too low for using for PEMFC. W. The thickness it is thin on the specifications of U.S. Pat. No. 5,547,551 transferred to L.Gore & Associates Inc. from mixing the proton conductivity polymer matter into the porous PTFE film made to foam is indicated about manufacture of the bipolar membrane 25mm or less of a super-thin shape. Kolde, et al., Electrochemical Society Proceedings, Vol.95-23, and p.193-201 (1995) If it depends, this bipolar membrane has the very small fall of the tension strength at the time of hydration compared with the film with which usual is not reinforced, and, moreover, dimensional stability is improved very much. However, specific resistance is twice [ at least ] as high as pure proton conductivity film [ like Nafion R117 ] whose ingredient of this is and which has not denaturalized (ion conductivity is low).

[0007] saying [ that the specific resistance of the above-mentioned bipolar membrane is high ] -- the

conductivity as the whole -- therefore, it means that bipolar membrane must be much thinner than the pure corresponding proton conductivity film in fact in order to keep the cell engine performance the same. However, if the thickness of bipolar membrane is reduced, the advantage which bipolar membrane can bring about will decrease. For example, since endurance and a life may become short and the gas which is reagin becomes easy to be interwoven with each other through the film, when the film is made thin, consequently since each of these is connected with cell performance degradation, there is a limitation in reducing membranous thickness. Moreover, the problem about the dimensional stability and handling nature at the time of a MEA assembly may get worse, when the thin film is used. Using a thermoplastic polymer for making complex also means that it will flow out during a MEA assembly if both an ion conductivity polymer and the polymer for reinforcement require \*\*.

[0008] E. the [ of I.DuPont de Nemours and Co. / international patent application ] -- the approach of having a mechanical strength without something to say in WO 95/No. 16730 specification, and having the very small ion conductivity-proof near the ion conductivity-proof of the moreover very thin perfluoro-ion-exchange poly membrane which is not reinforced which makes the strengthening film of non-porosity substantially is indicated. A porous hydrocarbon base material like polyolefine is used for this bipolar membrane, and one [ at least ] field of that base material is covered with the ion-exchange film made from the fluorination polymer. However, since the thermoplastic polymer was used for making the reinforcement member of complex, possibility of becoming thin partially increased also here as a result of the plastic flow which occurs during a MEA assembly.

[0009] In order to make PEMFC into the power source which can be performed commercially in the application of the large range, a millions of square meters ingredient can be manufactured by the low price, and the manufacture approach of the film which can moreover give a specific structure property to an ingredient according to each application is needed. One of the latest approaches to the bipolar membrane structure which cannot sacrifice ion conductivity but which can moreover be used as the thin film (200 microns or less) uses [ which embedded the ion conductivity polymer ] the porous base material which makes a nonwoven fiber a matrix (European Patent application 0 875th s524ANo. 2). the [ PCT patent application ] -- the [ GB 99/No. 02935 and ] -- changing the structure of a fiber matrix further as indicated by each specification of GB 99/No. 03277 -- the property of the final film -- more -- \*\*\*\* -- it became possible to control with \*\*\*\*. However, in order to manufacture the film very in large quantities, the mass reel-reel method must be developed. It is because the reel-reel method is approach most desirable although the film is manufactured. Therefore, it is necessary to make as a continuous sheet (web) of an ingredient with sufficient reinforcement to machine a porous fiber structure object at a comparatively early rate. Since they have an open structure, thickness is limited and the web typical type indicated as the above-mentioned object for applications consists of moreover comparatively weak ingredients, its tension strength is small. In many applications, the film 100 microns or less is actually one desirable option as conditions for which a fiber web thinner than the film with final thickness is asked. Therefore, it is thought required for the application as which high power density is required for the thickness of a fiber web to be 50 microns or less. Therefore, the purpose of this invention is conquering the fault of the porous fiber web by which current use is carried out to membranous manufacture. Another purpose of this invention is offering the approach for manufacturing the fiber web of this invention, and the method of being high yield moreover and manufacturing a fiber web at a low unit price in large quantities, especially, as a desirable single continuous magnetization method. Still more nearly another purpose of this invention is offering the approach for being high yield moreover and manufacturing the film at a low unit price in large quantities.

[0010]

[Summary of the Invention] Therefore, this invention is a nonwoven fiber web which comes to contain two or more first amorphous silica fiber. It comes to carry out orientation of said first amorphous silica fiber in the direction of z x directions, the direction of y, and if needed. If needed, it comes to band together with a kind or the binder matter beyond it, and 1 or the continuation strand beyond it is embedded into said nonwoven fiber web. And here The nonwoven web to which each continuation strand is characterized by coming to contain 1 or the second amorphous silica fiber beyond it is offered.

[0011] Although the quartz of a crystalline substance is distinguished for the amorphous silica used for the web by this invention, the word of a "quartz" and a "silica" has the inclination to be used by mixing up in industrial \*\*\*\*. although both are silicon dioxides chemically -- a quartz -- the form of a crystal -- it is -- being hard -- weak -- on the other hand -- the matter (amorphous silica used for the base material of this invention) of a fiber -- nature -- or the property similar to the glass which it is made from the compounded quartz, is amorphous, and does not have the crystal structure -- \*\*\*\* -- it is.

[0012] 1, 1 of the continuous strand beyond it, or the second fiber beyond it may be single fiber, and may be two or more fiber in the gestalt of a tow or yarn. Synthetic fibers are essentially collected in parallel before spinning, and a tow is a twisted continuous strand with which yarn consists of 2 or fiber beyond it. When embedding 2 or the strand beyond it in the layer under the front face of a web, even if the fiber in each continuation strand is single fiber, it may be two or more fiber in the gestalt of a tow or yarn, or may be those combination.

[0013] The first fiber is appropriately chosen from the group which consists of combination of continuous glass fiber and a staple fiber or continuous glass fiber, and a staple fiber. Average die length of continuous glass fiber is longer than 3mm, and it is suitable for the greatest average die length that it is 50mm. The desirable average die length of fiber is 5-30mm. The diameter of continuous glass fiber is 0.2-25 microns typically, and is 2-20 microns preferably. Average die length of a staple fiber is a 1mm thing preferably less than 2mm suitably less than 3mm. The minimum die length of a staple fiber is 50 microns, and is 100 microns preferably. The diameter of a staple fiber is 0.1-20 microns typically, and is 0.4-10 microns preferably.

[0014] The first fiber in a nonwoven fiber web is summarized with a kind or the binder matter beyond it ("finishing binder"). This binder matter may be an inorganic metallic oxide like a high polymer or a silica. It is based on the binder matter to be used, and the binder matter may contribute also to the essential film property of MEA called a motion of the water in the film. The example of such binder matter is as follows.

(i) Non-ion conductivity polymer (for example, polytetrafluoroethylene (PTFE), fluorinated ethylene propylene (FEP), 2 fluoride poly vinylidene (PVDF), VITON A, polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene);

(ii) Ion conductivity polymer (for example, Nafion R);

Colloidal silica; (iii) It is the metallic oxide and metal hydroxide (for example, a zirconia and a titania) of (iv) and others to a list.;

Or all those combination.

[0015] A continuation strand or each continuation strand is embedded in the layer under the front face of a nonwoven fiber web. When there are two or more continuation strands, each continuation strand may be in the same depth, may be in the different depth, and may be those combination (namely, difference of the direction of z). A continuation strand is what kind of sense, and can be used at any spacing. The continuation strand has applied the combination of a kind, the polymer of non-ion conductivity beyond it, a kind, the ion conductivity polymer beyond it, or these two sorts of polymers on the surface of the strand, or may be made to have \*\*\*\*(ed) it to the strand. The examples of such a polymer are polytetrafluoroethylene (PTFE), fluorinated ethylene propylene (FEP), 2 fluoride poly vinylidene (PVDF), VITON A, polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene, and Nafion R.

[0016] A continuation strand or each continuation strand is made of 1 or the second amorphous silica fiber beyond it. The number of the fiber in each strand changes with the thickness for which a web is asked, and applications using a web. The greatest die length of the second fiber is decided by the sense of the dimension of a web, and the continuation strand in a web. For example, from one edge of a web, the continuation strand may reach any other one edge, and may be extended on the same edge as it from one edge of a web. As for the die length of the second fiber, in any case, it changes with die length of a continuation strand. The diameter of the second fiber is 0.1-50 microns typically, and is 0.2-20 microns suitably. The final cross-section form of the strand in a web changes with the number of the fiber in a strand, a size, and final thickness of a web.

[0017] a nonwoven fiber web -- one step -- law -- or it can make by changing the continuous

manufacture approach like a paper manufacture method to continuation web formation. Water is made to distribute the first fiber as suspension preferably in both cases, and a slurry is made. Moreover, to this slurry, the polymer of a hydrophilic property like a kind or the binder matter beyond it ("the first binder"), for example, polyvinyl alcohol, (PVA) is added if needed. This first binder may be the thing of the form of fiber. Homogeneity is made to once distribute in a liquid the first fiber and the first binder added if needed, and in order to make the layer of the nonwoven fiber web with which they were connected closely, it drains off water from the slurry obtained using a suitable mesh. One step of fiber is made to deposit on the mesh in the conventional manual sheet manufacture machine in the case of law. This deposition process is performed in order for every layer, and it introduces a continuation strand on the layer of the request made to already have deposited so that each strand or a strand group may be located in desired level within a final sheet. In making the continuous structure from making it deposit, controlling a slurry on the mesh belt which is moving, it introduces a continuation strand on the layer made to already have deposited at the suitable time in a deposition process so that each strand may be located in desired level within a web. The sheet made by one of approaches or a web is dried in oven, and the first binder is stiffened. If required, will put in into the solution of the finishing binder which may not be, it will be made to dry, this sheet or a web will be heat-treated if needed, even if the same as the first binder, and a finishing binder will be stiffened. case it is not desirable for the first binder to remain into the final web structure -- this heat treatment -- or the first binder may be removed by another suitable approach. it -- in addition, this heat treatment -- or all the residues that are not desirable may be removed by another suitable approach.

[0018] the second voice of this invention -- it is the ion conductivity film which consists of a more nearly above-mentioned nonwoven web and the more nearly above-mentioned filler matter like, and the film characterized by this filler matter coming to contain an ion conductivity polymer is offered. Less than 200 micrometers of less than 100 micrometers of final thickness of the ion conductivity film of this this invention are less than 50 micrometers preferably suitably.

[0019] To the application of a PEM fuel cell, an ion conductivity polymer is a proton conductivity polymer, and the example of such a polymer is well known to this contractor. Two or more sorts of proton conductivity polymers may exist, and/or a non-ion conductivity polymer can also be included in the new film of this invention.

[0020] Although the following can be included in the proton conductivity polymer suitable for using for this invention, it is not limited to them.

1) The polymer which has structure with the chain substantially fluorinated if needed in the side chain fluorinated substantially. These polymers contain the derivative of the derivative of the derivative of the derivative of a sulfonic group or a sulfonic group, a carboxylic-acid radical, or a carboxylic-acid radical, a phosphonic acid radical, or a phosphonic acid radical, a phosphate group, or a phosphate group, and/or the mixture of these radicals. Nafion R and the deflection myon R which are marketed by E.I.DuPont de Nemours (U.S. Pat. No. 3,282,875, No. 4,329,435, No. 4,330,654, No. 4,358,545, No. 4,417,969, No. 4,610,762, No. 4,433,082, and No. 5,094,995), Asahi Glass Co., Ltd., and Asahi Chemical, respectively, and ASHIPU REXX R are contained in a fault fluorination polymer. As other polymers, there are some which are explained to each specification of U.S. Pat. No. 5,595,676 (Imperial Chemical Industries plc) and U.S. Pat. No. 4,940,525 (Dow Chemical Co.).

2) SO3H, PO2H2, and PO3H -- the [ which is organic-functions-ized by 2, CH2PO3H2, COOH, OSO3H, OPO2H2, and OPO3H2 / international patent application ] -- the [ WO 95/No. 08581 and ] -- the fault fluorination which has an aromatic series ring [ like ] although indicated by each specification of WO 97/No. (Ballard Power Systems) 25369, or a partial fluorination polymer. a radiation -- or the fault fluorination polymer by which the graft was carried out chemically is also contained. the bottom of existence of a monomer like the styrene which is organic-functions-ized and has an ion exchange group in such a polymer -- the Pori fault fluorination chain, for example, PTFE, fluorinated-ethylene-propylene (FEP), tetrafluoroethylene-ethylene (ETFE) copolymer, tetrafluoroethylene-perfluoro-alkoxy (PEA) copolymer, and vinyl fluoride (PVF) and polyvinylidene fluoride (PVDF) -- a radiation -- or it activates chemically.

3) European Patent 0th 331 No. 321 and the 0th 345 Fluorination polymer which contains a macromolecule chain [ like ] with a saturation annular side chain radical, and at least one ion exchange group combined with the macromolecule chain through this annular radical although indicated by each specification of No. 964 (Imperial Chemical Industries plc).

4) European Patent 0th 574 An aromatic series polymer which is indicated by each specification of No. 791 and U.S. Pat. No. 5,438,082 (Hoechst AG), for example, a sulfonation poly aryl ether ketone. the [ international patent application ] -- although indicated by WO 94/No. (Allied Signal Inc.) 16002 specification, an aromatic series polymer like the polyether sulphone which can carry out a graft chemically is also contained in a polymer with ion-exchange functionality [ like ].

5) Styrene with which the polymer containing what is indicated by the U.S. Pat. No. 5,468,574 (Dais Corporation) specification which is not fluorinated, for example, a styrene component, was organic-functions-ized by the sulfonate radical, the phosphate group, and/or the phosphonic acid radical - (ethylene-butylene)- Styrene, styrene -(ethylene-propylene)- A hydrocarbon like styrene, an acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, and a terpolymer.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-32162

(P2001-32162A)

(43)公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
D 0 4 H	5/04	D 0 4 H	5/04
	5/00		5/00
D 2 1 H	13/40	D 2 1 H	13/40
	15/12		15/12
	27/00		27/00
			E

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-187759(P2000-187759)	(71)出願人	590004718 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー JOHNSON MATTHEY PUB LIC LIMITED COMPANY イギリス国ロンドン、トラファルガースクエア、コックスパー、ストリート、2-4
(22)出願日	平成12年6月22日(2000.6.22)	(72)発明者	カレン、リーン、ブラウン イギリス国レディング、ソニング、コモン、チャーチル、クレッセント、45
(31)優先権主張番号	9914499.0	(74)代理人	100064285 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)
(32)優先日	平成11年6月22日(1999.6.22)		
(33)優先権主張国	イギリス(GB)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 不織ファイバーウェブ

(57)【要約】

【課題】 不織ファイバーウェブ、該不織ウェブからなるイオン伝導性膜、及び燃料電池へのそれらの使用。

【解決手段】 x方向、y方向、また必要に応じてz方向に配向された、また必要に応じて、一種、もしくはそれ以上のバインダー物質により結束された、複数の第一の非晶質シリカ纖維からなる不織ファイバーウェブであって、一本、もしくはそれ以上の第二の非晶質シリカ纖維からなる連続ストランドが一本、もしくはそれ以上、該不織ファイバーウェブ中に埋め込まれていることを特徴とするウェブ、及びその製造方法が開示されている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】複数の第一の非晶質シリカ纖維を含んでなる不織ファイバーウェブであって、

前記第一の非晶質シリカ纖維がx方向、y方向、また必要に応じてz方向に配向されてなり、かつ、必要に応じて、一種、もしくはそれ以上のバインダー物質により結束されてなるものであり、

一本、もしくはそれ以上の連続ストランドが、前記不織ファイバーウェブ中に埋め込まれており、ここで、各々の連続ストランドが、一本、もしくはそれ以上の第二の非晶質シリカ纖維を含んでなることを特徴とする、不織ウェブ。

【請求項2】ウェブ中に埋め込まれている連続ストランドが、同じ深さにあってもよく、異なる深さにあってもよく、またはそれらの組み合わせであってもよい、請求項1に記載の不織ウェブ。

【請求項3】一本、もしくはそれ以上の連続ストランドが、そのストランドの表面に塗布されているか、もしくはストランド中に含漬されたポリマーを有してなる、請求項1または2に記載の不織ウェブ。

【請求項4】第二の纖維の直径が0.1～50ミクロンの範囲にある、請求項1～3のいずれか一項に記載の不織ウェブ。

【請求項5】第一の纖維が、長纖維、及び短纖維からなる群から選ばれるものである、請求項1～4のいずれか一項に記載の不織ウェブ。

【請求項6】長纖維が、その平均長さが3mmよりも長いものである、請求項5に記載の不織ウェブ。

【請求項7】短纖維が、その平均長さが3mm未満のものである、請求項5に記載の不織ウェブ。

【請求項8】請求項1～7のいずれか一項に記載の不織ファイバーウェブと、フィラー物質とを含んでなり、該フィラー物質がイオン伝導性ポリマーを含んでなることを特徴とする、イオン伝導性膜。

【請求項9】イオン伝導性ポリマーがプロトン伝導性ポリマーである、請求項8に記載の膜。

【請求項10】フィラー物質が非イオン伝導性ポリマーをさらに含んでなる、請求項8または9に記載の膜。

【請求項11】フィラー物質が一種、もしくはそれ以上の粒状物質をさらに含んでなる、請求項8～10のいずれか一項に記載の膜。

【請求項12】一種、もしくはそれ以上の粒状物質が、イオン伝導性ポリマー、非イオン伝導性の疎水性もしくは親水性のポリマー、または触媒で初めに被覆されたものである、請求項11に記載の膜。

【請求項13】請求項8～12のいずれか一項に記載の膜を含んでなる、触媒被覆膜。

【請求項14】請求項8～12のいずれか一項に記載の膜を含んでなる、膜電極アセンブリー。

【請求項15】請求項8～12のいずれか一項に記載の

膜を含んでなる、燃料電池。

【請求項16】請求項13に記載の触媒被覆膜を含んでなる、燃料電池。

【請求項17】請求項14に記載の膜電極アセンブリーを含んでなる、燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の背景】発明の分野

本発明は、補強用の連続的なストランドを有する新規な不織ファイバーウェブ、該ウェブからなる膜、及び該膜を含んでなる膜電極アセンブリーに関するものである。これらは全て、例えは燃料電池に使用するというよう電気化学的装置に応用されるものである。本発明はまた、このウェブ、膜、及び膜電極アセンブリーの製造方法に関するものである。

## 【0002】背景技術

電気化学電池は、基本的には、固体もしくは液体の電解質、及び陽極と陰極の二つの電極を常に含んでなるものである。これらの電極で、所要の電気化学的反応が起きる。燃料電池は、気体として蓄えられている水素、もしくは液体や気体として蓄えられているメタノールと酸素を結合させることにより、電池の燃料の蓄えられた化学的なエネルギーを電気的なエネルギーに効率的に変換して電力を発生するエネルギー変換器である。この水素もしくはメタノールは、燃料化学電池の陽極で酸化され、また酸素は陰極で還元される。これらの電池では、ガス状の反応体及び／又は生成物は、電池電極構造体の中に、及び／又は外に拡散させなければならない。その為、電極は気体を拡散させるために多孔性に特別に設計され、その結果、電極中の反応部位との接触を最適にして反応速度を最高にする。燃料電池中で電気的接触を保つ為に両電極と接触していかなければならない電解質は、酸性もしくはアルカリ性の、液体もしくは固体であってよい。プロトン交換膜燃料電池（PEMFC）は、固定用や携帯用の電力装置を含む一連の市場における、より効率的で放出の少ない電力発生技術として、かつ、輸送機関の内燃エンジンの代替品として、広く応用するに最も適したタイプの燃料電池である。PEMFCにおいては、燃料が水素であれメタノールであれ、電解質は、一般的にペルフルオロスルホン酸物質をベースとする、プロトン伝導性の固体高分子膜である。

【0003】PEMFCにおいては、膜電極アセンブリー（MEA）として、膜と二つの電極とから作られた貼り合わせ積層構造体が知られている。このMEAは、典型的には数層からなるものであるが、基本的には五つの層からなっているものと、一般的には考えることができる。これらの層は、主にそれらの機能によって定義されるものである。所要の電極反応の速度を早める為に、膜のおおのの面に、陽極用と陰極用の電極触媒がそれぞれ組み込まれている。電極触媒を含んでいるそれぞれの

層の接触にあっては、この層はその反対側で膜と接触してなるものであり、それぞれの層は、陽極気体拡散支持体層と陰極気体拡散支持体層である。陽極気体拡散支持体は多孔性であって、水素もしくはメタノールの電気化学的酸化を最大にする為に、この支持体の反応体燃料供給面から、反応体である水素もしくはメタノールが入ってゆき、それがその後支持体を通って、一般的にはプラチナ金属をベースとする電極触媒を含んでいる層に拡散するように設計されている。陽極電極触媒層はまた、同じ電極触媒反応部位と接触してプロトン伝導性電解質を或るレベルで含むようにも設計されている。酸性の電解質を用いた場合には、陽極反応の生成物はプロトンであって、これはその後、陽極反応部位から電解質を経て陰極層に効率的に運ばれる。陰極気体拡散支持体も多孔性であって、酸素もしくは空気がこの支持体に入ってゆき、電極触媒層の反応部位に拡散していくように設計されている。陰極電極触媒は、プロトンと酸素を結合させて水を生成させるものであり、また同じ電極触媒反応部位と接触してプロトン伝導性電解質を或るレベルで含むよう設計されている。生成物である水は、その後、陰極構造体から拡散して出でいかなければならない。陰極の構造は、生成物である水が効率的に除去されるように設計されていなければならない。陰極中に水が溜まると、反応体である酸素が反応部位に拡散するのが困難になり、その為に、燃料電池の性能が低下する。メタノールを燃料とするPEMFCの場合には、メタノール中に水が含まれているので、付加的な水が存在する。この水は、膜を通して陽極側から陰極側に運ばれる。陰極で量の増えた水は、除去する必要がある。しかしながら、プロトン伝導性膜電解質を用いた場合、陰極構造体から水を過剰に除去すると、膜が乾燥することがあり、また燃料電池の性能も低下する。

【0004】MEAは、幾つかの方法により組み立てて完成させることができる。電極触媒層を気体拡散支持体の一方の面に貼り付けて、気体拡散電極として知られているものを作ることができる。その後、この気体拡散電極二つと、プロトン伝導性の固体膜とを組み合わせてMEAを作る。或いは、多孔性の気体拡散支持体二つと、両面に触媒を付与したプロトン伝導性固体高分子膜（以下、触媒被覆膜もしくはCCMという）とからMEAを形成してもよい。またMEAを、一つの気体拡散電極と、一つの気体拡散支持体と、この気体拡散支持体に面する側に触媒を付与したプロトン伝導性の固体ポリマーとから作ってもよい。

【0005】従来は、PEMFCや他の装置に用いる固体のプロトン伝導性膜電解質を、市販の膜、例えばナフィオン<sup>®</sup>（E. I. DuPont de Nemours and Co.）、アシプレックス<sup>®</sup>（旭化成）、及びフレミオン<sup>®</sup>（旭ガラス株式会社）という商品名で販売されている過フッ素化膜から選んでいる。PEMFCでは、膜の厚さを典型的に

10 は200mm以下として、高レベルのイオン伝導性を得ている。しかしながら、進歩した高出力密度の燃料電池では、膜の厚さを100mm未満、好ましくは50mm未満にする必要がある。このような膜には、効率的にプロトンを水和させ、また高いプロトン伝導性を得る為に高レベルの水が膜の中に存在している、ということも求められる。膜の含水（水和）レベルが変化するにつれて生じる寸法の変化は、MEAを組み立てる際の大きな問題である。普通に用いられる熱接着工程で水和の変化により生じる応力が、触媒と膜、もしくは触媒と支持体の間の接着を破壊するほど大きくなることがあるからである。また膜の水和レベルの変化により生じる寸法の変化により、面積の大きい（例えば500cm<sup>2</sup>より大きい）MEAを組み立てる際に、膜の取り扱いがかなり難しくなる。膜は薄いほど、取り扱いが困難になる。

20 2006】これらの問題を処理する為に、複合膜構造体が作られた。他の用途用に開発されたより厚いタイプ（例えば>350mm）の膜には、このような寸法の変化を最小限に抑える為に、織られたポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような「マクロな」補強材を組み込むことができた。しかしながら、これらの厚い材料は、PEMFCに用いるにはイオン伝導性が低すぎる。W. L. Gore & Associates Inc. に譲渡された米国特許第5,547,551号の明細書には、プロトン伝導性ポリマー物質を、発泡させた多孔性のPTFE膜の中に混ぜることからなる、厚みが25mm以下の超薄型の複合膜の製造について記載されている。Kolde, et al., Electrochemical Society Proceedings, Vol. 95-23, p. 193-201(1995)によれば、この複合膜は、通常の補強されていない膜に比べ、水和時の引張り強さの低下が非常に小さく、しかも寸法安定性が非常に改良されている。しかしながら、この材料は、ナフィオン<sup>®</sup>117のような変性されていない純粋なプロトン伝導性膜よりも、比抵抗が少なくとも2倍高い（イオン伝導性が低い）。

30 2007】上記の複合膜の比抵抗が高いということは、全体としての導電性を、従って電池性能を同じに保つには、実際には、対応する純粋なプロトン伝導性膜よりも、複合膜はずっと薄くなければならないということを意味している。しかしながら、複合膜の厚みを減らすと、複合膜がもたらすことのできる利点が減少する。例えば、膜を薄くすると耐久性や寿命が短くなることがあり、また反応体である気体が膜を通して交錯しやすくなるので、その結果、これらはいずれも電池性能の低下につながるので、膜の厚みを減らすには限界がある。また、MEA組み立て時の寸法安定性や取り扱い性についての問題は、薄い膜を用いると悪化することがある。複合体を作るのに熱可塑性ポリマーを用いるということは、MEA組み立て中に、イオン伝導性ポリマーと補強用ポリマーの両方が、圧がかかると流れ出すということも意味する。

【0008】E. I. DuPont de Nemours and Co.の国際特許出願第WO 95/16730号明細書には、申し分のない機械的強度をもち、しかも、極めて薄い補強されていないペルフルオロイオン交換高分子膜の耐イオン伝導性に近い、非常に小さい耐イオン伝導性をもつ、実質的に非多孔性の強化膜を作る方法が記載されている。この複合膜には、ポリオレフィンのような多孔性の炭化水素支持体が用いられ、またその支持体の少なくとも一方の面は、フッ素化ポリマーから作られたイオン交換フィルムで被覆されている。しかしながら、ここでも、複合体の補強部材を作るのに熱可塑性ポリマーを使用するので、MEA組み立て中に起きる塑性流れの結果として、部分的に薄くなる可能性が増した。

【0009】PEMFCを、広い範囲の用途において商業的に実行可能な電力源にする為には、何百万平方メートルもの材料を低価格で製造することができ、しかも各用途に応じて特定の構造特性を材料に付与することのできる膜の製造方法が必要となる。イオン伝導性を犠牲にせず、しかも薄い膜(200ミクロン以下)にすることのできる複合膜構造体に対する最近のアプローチの一つは、イオン伝導性ポリマーを埋め込んだ、不織ファイバーをマトリックスとする多孔性の支持体を利用するというものである(ヨーロッパ特許出願第0 875 524 A2号)。PCT特許出願第GB 99/02935号、及び第GB 99/03277号の各明細書に開示されているように、ファイバーマトリックスの構造を更に変更することにより、最終的な膜の特性を、もっとしかつりとコントロールすることが可能となった。しかしながら、膜を極めて大量に製造するには、大容量のリールリール法を開発しなければならない。リールリール法は、膜を製造するのに最も好ましい方法だからである。従って、多孔性の繊維構造体を、比較的早い速度で機械加工するのに十分な強度をもつ材料の連続的なシート(ウェブ)として作る必要がある。上記の用途として記載した典型的なタイプのウェブは、それらが開放構造をもち、厚さが限定されていて、しかも比較的脆い材料で構成されている為に、引張り強さが小さい。実際、多くの用途においては、厚さが100ミクロン以下の膜は、最終的な膜よりも薄いファイバーウェブに求められる条件として、一つの好ましいオプションである。従って、ファイバーウェブの厚みが50ミクロン以下であるというのは、高出力密度が要求される用途には必要であると考えられる。従って、本発明の目的は、膜の製造に現在使用されている多孔性のファイバーウェブの欠点を克服することである。本発明の別の目的は、本発明のファイバーウェブを製造する為の方法、特に、ファイバーウェブを大量に、しかも高収率で、また低単価で製造することのできる方法を、好ましくは单一の連続法として提供することである。本発明の更に別の目的は、膜を大量に、しかも高収率で、また低単価で製造する為の方法

を提供することである。

【0010】

【発明の概要】従って、本発明は、複数の第一の非晶質シリカ繊維を含んでなる不織ファイバーウェブであつて、前記第一の非晶質シリカ繊維がx方向、y方向、また必要に応じてz方向に配向されてなり、かつ、必要に応じて、一種、もしくはそれ以上のバインダー物質により結束されてなるものであり、一本、もしくはそれ以上の連続ストランドが、前記不織ファイバーウェブ中に埋め込まれており、ここで、各々の連続ストランドが、一本、もしくはそれ以上の第二の非晶質シリカ繊維を含んでなることを特徴とする、不織ウェブを提供するものである。

【0011】本発明によるウェブに用いる非晶質シリカは、結晶質の石英とは区別されるものであるが、「石英」、及び「シリカ」という語は工業的な分脈においては混同して用いられる傾向がある。両方とも化学的には二酸化ケイ素であるが、石英は結晶の形であって硬くて脆く、一方、繊維質の物質(本発明の支持体に用いられる非晶質のシリカ)は、天然の、もしくは合成された石英から作られるものであって非晶質であり、結晶構造をもたないガラスに似た性質をもっている。

【0012】一本、もしくはそれ以上の連続的なストランド中の一本、もしくはそれ以上の第二の繊維は、単一の繊維であってもよいし、トウやヤーンの形態にある複数の繊維であってもよい。トウとは、紡績前に合成繊維が本質的に平行に集められているものであり、またヤーンとは、二本、もしくはそれ以上の繊維からなる撚られた連続的なストランドである。二本、もしくはそれ以上のストランドをウェブの表面下の層内に埋め込む場合、各連続ストランド中の繊維は単一の繊維であっても、トウやヤーンの形態にある複数の繊維であっても、それらの組み合わせであってもよい。

【0013】第一の繊維は、長繊維、及び短繊維、もしくは長繊維と短繊維の組み合わせからなる群から適切に選ばれるものである。長繊維とは平均長さが3mmより長いものであり、また最大の平均長さは50mmであるのが好適である。繊維の好ましい平均長さは5~30mmである。長繊維の直径は、典型的には0.2~2.5ミクロンであり、好ましくは2~20ミクロンである。短繊維とは、平均長さが3mm未満、好適には2mm未満、好ましくは1mmのものである。短繊維の最小長さは50ミクロンであって、好ましくは100ミクロンである。短繊維の直径は、典型的には0.1~2.0ミクロンであり、好ましくは0.4~1.0ミクロンである。

【0014】不織ファイバーウェブ中の第一の繊維は、一種、もしくはそれ以上のバインダー物質(「仕上げバインダー」)によってまとめられる。このバインダー物質は、高分子物質、もしくはシリカのような無機の金属酸化物であってよい。用いるバインダー物質にもよる

が、膜内の水の動きといったMEAの本質的な膜特性にも、バインダー物質が寄与することがある。このようなバインダー物質の例は、以下の通りである。

(i) 非イオン伝導性ポリマー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ素化エチレン-プロピレン（FEP）、ニフッ化ポリビニリデン（PVDF）、ヴィトンA、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン）；

(i i) イオン伝導性ポリマー（例えばナフィオ<sup>®</sup>）；

(i i i) コロイダルシリカ；並びに

(i v) その他の金属酸化物、及び金属水酸化物（例えばジルコニア、及びチタニア）；もしくはそれらのあらゆる組み合わせ。

【0015】連続ストランド、もしくは各連続ストランドを、不織ファイバーウェブの表面下の層内に埋め込む。二本以上の連続ストランドがある場合、各連続ストランドは、同じ深さにあってもよいし、異なる深さにあってもよいし（すなわち $z$ 方向の相違）、それらの組み合わせであってもよい。連続ストランドは、どのような向きで、またどのような間隔ででも用いることができる。連続ストランドは、一種もしくはそれ以上の非イオン伝導性のポリマー、又は一種もしくはそれ以上のイオン伝導性のポリマー、又はそれら二種のポリマーの組み合わせを、ストランドの表面に塗布してあるか、もしくはストランドに含漬させてあるものであってよい。このようなポリマーの例は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ素化エチレン-プロピレン（FEP）、ニフッ化ポリビニリデン（PVDF）、ヴィトンA、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン、及びナフィオ<sup>®</sup>である。

【0016】連続ストランド、もしくは各連続ストランドは、一本、もしくはそれ以上の第二の非晶質シリカ繊維でできている。各ストランド中の繊維の数は、ウェブに求められる厚さや、ウェブを用いる用途により異なる。第二の繊維の最大の長さは、ウェブの寸法、及びウェブ内の連続ストランドの向きにより決まる。例えば、連続ストランドは、ウェブの一つの縁から、他のいずれか一つの縁に及んでいてもよいし、またウェブの一つの縁から、それと同じ縁に伸びていてもよい。いずれの場合も、第二の繊維の長さは、連続ストランドの長さによって異なる。第二の繊維の直径は、典型的には0.1～50ミクロンであり、好適には0.2～20ミクロンである。ウェブ中のストランドの最終的な横断面形は、ストランド中の繊維の数と太さ、及びウェブの最終的な厚さによって異なる。

【0017】不織ファイバーウェブは、一段法によつて、もしくは製紙法のような連続的な製造方法を連続ウェブ形成用に改変することによって作ることができる。どちらの場合も、第一の繊維を、好ましくは水に懸濁液

として分散させてスラリーを作る。また、このスラリーには、一種、もしくはそれ以上のバインダー物質（「第一のバインダー」）、例えばポリビニルアルコール（PVA）のような親水性のポリマーを必要に応じて添加する。この第一のバインダーは、繊維の形のものであってもよい。第一の繊維と、必要に応じて添加する第一のバインダーとを液体中に一旦均質に分散させ、それらが緊密に結びついた不織ファイバーウェブの層を作る為に、得られるスラリーを適切なメッシュを用いて水切りする。

一段法の場合には、従来の手動シート製造機の中にあるメッシュの上に繊維を堆積させる。この堆積工程は層毎に順に行い、各ストランドもしくはストランド群が最終的なシート内で所望のレベルに位置するよう、既に堆積させてある所望の層の上に連続ストランドを導入する。動いているメッシュベルト上にスラリーをコントロールしながら堆積させることで連続的な構造体を作る場合には、各ストランドがウェブ内で所望のレベルに位置するよう、堆積工程中の適切な時点で、既に堆積させてある層の上に連続ストランドを導入する。どちらかの方法により作られたシート、もしくはウェブを、オーブン中で乾燥させて第一のバインダーを硬化させる。必要なならば、このシート、もしくはウェブを、第一のバインダーと同じであってもなくてもよい仕上げバインダーの溶液に入れ、乾燥させ、必要に応じて熱処理して仕上げバインダーを硬化させる。第一のバインダーが最終的なウェブ構造体中に残るのが望ましくない場合には、この熱処理により、もしくは別の適切な方法により、第一のバインダーを除去してもよい。それに加えて、この熱処理により、もしくは別の適切な方法により、望ましくないあらゆる残留物を除去してもよい。

【0018】本発明の第二の態様により、上記の不織ウェブとフィラー物質とからなるイオン伝導性の膜であつて、該フィラー物質がイオン伝導性ポリマーを含んでなることを特徴とする膜が提供される。この本発明のイオン伝導性膜の最終的な厚さは200μm未満、好適には100μm未満、好ましくは50μm未満である。

【0019】PEM燃料電池の用途に対しては、イオン伝導性ポリマーはプロトン伝導性ポリマーであつて、このようなポリマーの例は、当業者に良く知られている。

二種以上のプロトン伝導性ポリマーが存在していてよく、及び／又は非イオン伝導性ポリマーも本発明の新規な膜に含めることができる。

【0020】本発明に用いるのに適したプロトン伝導性ポリマーには以下のものを含めることができるが、それらに限定されるものではない。

1) 実質的にフッ素化された側鎖を必要に応じてもつ、実質的にフッ素化された炭素鎖をもつ構造を有するポリマー。これらのポリマーは、スルホン酸基もしくはスルホン酸基の誘導体、カルボン酸基もしくはカルボン酸基の誘導体、ホスホン酸基もしくはホスホン酸基の誘導

体、燐酸基もしくは燐酸基の誘導体、及び／又はこれらの基の混合物を含むものである。過フッ素化ポリマーには、E. I. DuPont de Nemours (米国特許第3, 282, 875号、第4, 329, 435号、第4, 330, 654号、第4, 358, 545号、第4, 417, 969号、第4, 610, 762号、第4, 433, 082号、及び第5, 094, 995号)、旭硝子株式会社、及び旭化成によりそれぞれ市販されている、ナフィオン<sup>®</sup>、フレミオン<sup>®</sup>、及びアシフレックス<sup>®</sup>が含まれる。その他のポリマーとしては、米国特許第5, 595, 676号 (Imperial Chemical Industries plc)、及び米国特許第4, 940, 525号 (Dow Chemical Co.) の各明細書に説明されているものがある。

2)  $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{PO}_2\text{H}_2$ 、 $\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{OPO}_2\text{H}_2$ 、 $\text{OPO}_3\text{H}_2$ で官能化されている、国際特許出願第WO 95/08581号、及び第WO 97/25369号 (Ballard Power Systems) の各明細書に記載されているもののような、芳香族環をもつ過フッ素化もしくは部分フッ素化ポリマー。放射線により、もしくは化学的にグラフトされた過フッ素化ポリマーも含まれる。このようなポリマーにおいては、官能化されてイオン交換基をもつスチレンのようなモノマーの存在下で、過フッ素化炭素鎖、例えばPTFE、フッ素化エチレン-プロピレン (FE P)、テトラフルオロエチレン-エチレン (ETFE) コポリマー、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルコキシ (PEA) コポリマー、ポリフッ化ビニル (PVF)、及びポリフッ化ビニリデン (PVDF) が放射線により、もしくは化学的に活性化される。

3) ヨーロッパ特許第0 331 321号、及び第0 345 964号 (Imperial Chemical Industries plc) の各明細書に記載されているもののような、飽和環状側鎖基をもつ高分子鎖と、この環状基を介して高分子鎖と結合している少なくとも一つのイオン交換基とを含むフッ素化ポリマー。

4) ヨーロッパ特許第0 574 791号、及び米国特許第5, 438, 082号 (Hoechst AG) の各明細書に開示されているような芳香族ポリマー、例えばスルホン化ポリアリールエーテルケトン。国際特許出願第WO 94/16002号 (Allied Signal Inc.) 明細書に開示されているもののような、イオン交換官能性をもつポリマーに化学的にグラフトできるポリエーテルスルホンのような芳香族ポリマーも含まれる。

5) 米国特許第5, 468, 574号 (Dais Corporation) 明細書に開示しているものを含むフッ素化されていないポリマー、例えば、スチレン成分がスルホネート基、燐酸基、及び／又はホスホン酸基により官能化された、スチレン- (エチレン-ブチレン) -スチレン、スチレン- (エチレン-プロピレン) -スチレン、及びアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー、及

びターポリマーのような炭化水素。

6) 米国特許第5, 599, 639号 (Hoechst Celanese Corporation) 明細書に開示されているものを含む含窒素ポリマー、例えばポリベンズイミダゾールアルキルスルホン酸、及びポリベンズイミダゾールアルキルもしくはアリールホスホネート。

7) イオン交換基を有する上記のいずれかのポリマーを、塩化スルホニル ( $\text{SO}_2\text{C}_1$ ) 基、もしくはフッ化スルホニル ( $\text{SO}_2\text{F}$ ) 基で置換して、そのポリマーを

10 溶融加工できるようにしたもの。フッ化スルホニルポリマーは、イオン交換膜の前駆体の一部を形成してもよいし、後でイオン交換膜を変性することによりフッ化スルホニルポリマーになってもよい。ハロゲン化スルホニル成分は、例えば加水分解のような従来の手法により、スルホン酸に変えることができる。

【0021】一種、もしくはそれ以上のイオン伝導性もしくはプロトン伝導性ポリマーの他に用いることのできる他の非イオン伝導性ポリマー物質には、PTFE、FEP、PVDF、ヴィトン<sup>®</sup>、及びポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリメチルメタクリレートのような炭化水素タイプのものが含まれる。

【0022】プロトン伝導性ポリマーではない他のイオン伝導性高分子物質を、フィラー物質中に用いてもよい。このようなポリマーは、例えば両極性膜や完全なアニオン交換膜が必要とされる用途に用いることができる。アニオン交換ポリマーは、一般的には、プロトン伝導性ポリマーにある固定されたスルホン酸基ではなく、第四アンモニウム基をベースとするものである。これらには、例えばテトラアルキルアンモニウム基 ( $-\text{N}^+(\text{R}_1)_3$ ) や、東ソー製のトスフレックス<sup>®</sup>膜 ( $-\text{N}(\text{R}_1)(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{R}_3)_3$ ) 中の第四アンモニウム中心が含まれる。しかしながら、上記のプロトン交換ポリマーは全て、アニオン交換同等物をもつものと考えられる。

【0023】ポリマーは、溶液の形で不織ファイバーエブに塗布するのが適している。この溶液の溶媒は、有機系であっても、水をベースとするものであってもよい。上記の全てのポリマーに対する溶媒、もしくは変性した溶媒には、水、メタノール及び／又は他の脂肪族アルコール、エーテル、アセトン、テトラヒドロフラン (THF)、n-メチルピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、もしくは硫酸や燐酸のようなプロトン性溶媒、及び／又は上記の溶媒の混合物を含めることができる。しかしながら、ヨーロッパ特許第0 731 520号明細書に記載されているような、ポリマーの本質的に水性の溶液が好ましいということが分かった。

【0024】膜の中に粒状物質を混ぜ込んで、プロトンの移動に利用可能な部位を増やす、及び／又は支持体中

に水を保持するのに利用可能な部位を増やすのも有用なことがある。平均粒度が  $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$  の、シリカ、二酸化チタン、酸化ジルコン、珪酸ジルコン、酸化タンゲステン、酸化錫、及びゼオライトのような金属が、用いることのできる適切な粒子の例である。この粒状物質を、例えばイオン伝導性ポリマー、非イオン伝導性の疎水性もしくは親水性ポリマー、又は触媒で、初めに被覆してもよい。

【0025】膜は、不織ファイバーウェブを上記のようにして作り、その後で高分子物質を塗布することにより製造することができる。高分子物質の塗布は、薄膜流延法、浸漬被覆法、噴霧法、印刷法、圧延法、Kバー法、もしくはドクターブレード法のような数多くの被覆方法のいずれかにより行うことができる。或いは、不織ファイバーウェブを作るのに用いた方法と同様の連続的な製造方法を用いてもよい。この場合、フィラー物質はスラリーに添加する。

【0026】本発明はまた、上記の膜からなる触媒被覆膜と、その製造方法を提供するものである。本発明の別の態様は、上記の膜を含んでなる膜電極アセンブリー、及びその製造方法に関するものである。本発明のまた別の態様は、上記の膜を含んでなる燃料電池に関するものである。或いは、本発明は、上記の触媒被覆膜を含んでなる燃料電池に関するものである。或いは、本発明は、上記の膜電極アセンブリーを含んでなる燃料電池に関するものである。

【0027】本発明は、不織ファイバーウェブ、もしくは膜を燃料電池に使用することだけに限定されるものではなく、本発明のウェブもしくは膜を含んでなるあらゆる電気化学的装置、もしくはその他の装置が本発明の範囲に含まれる。本発明の態様の一つ、もしくはそれ以上を用いることのできる、燃料電池以外の用途には、金属-空気電池、電気化学的ガス検知器、有用な化合物を電気合成する為の電気化学的反応器、及び電池用のセパレータマットが含まれるが、これらに限定されるものではない。不織ファイバーウェブの非電気化学的用途には、極低温絶縁用の複合材、プラスチック、セメント、印刷回路板、スポーツ用品等の分野における複合補強材、絶縁用、軍事的用途、自動車の構造部材、ブレーキ、ガスケット、伝動単位装置等、及び濾過の用途が含まれるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0028】

【実施例】以下、本発明を、例を用いて説明する。これらの例は、本発明を限定するものではない。

#### 【0029】比較例1

切り刻んだシリカ繊維 (Quartz et Silice BP, 521-777 94 Nemours, Cedex, FranceのQC 9/33-20 mmタイプ) 0.37 g と、シリカミクロファイバー (Johns Manville, Insulation Group, PO Box 5108, Denver, CO, USAのQファイバー・104タイプ) 0.18 g と

からなる混合物を、攪拌しながら水 ( $3000 \text{ cm}^3$ ) に分散させた。得られた混合物から、製紙技術の原理に基づいた一段法により、シート成形機 (AB Lorentzen & Wettre, Box 4, S-163 93 Stockholm, Swedenの標準的なSCAシート成形機を基に設計したもの) で、大きさが  $855 \text{ cm}^2$  (直径  $33 \text{ cm}$ ) のシートとして、多孔性の網状構造体を作った。この多孔性の繊維シートをワイヤから外して、 $150^\circ\text{C}$ で風乾した。

#### 【0030】比較例2

10 切り刻んだシリカ繊維 (QC 9/33-20 mmタイプ) 0.37 g と、シリカミクロファイバー (Qファイバー・104タイプ) 0.18 g とからなる混合物を、比較例1のようにして、シートに成形した。

【0031】この多孔性の繊維シートに、低級脂肪族アルコールに溶かしたナフィオン<sup>®</sup> 1100 EWの5%溶液 (Solutions Technologies Inc., Mendenhall, PA 19357, USA) からなるバインダー溶液を、ナフィオン<sup>®</sup> の乾燥塗布量が 0.78 g になるように噴霧した。

#### 【0032】比較例3

20 切り刻んだシリカ繊維 (QC 9/33-20 mmタイプ) 0.37 g と、シリカミクロファイバー (Qファイバー・104タイプ) 0.18 g とからなる混合物を、比較例1のようにして、シートに成形した。ワイヤ上で成形されて未だ湿っているこの繊維シートに、コロイダルシリカの20重量%溶液 (Ludox<sup>®</sup> AS40; DuPont Specialty Chemicals, Havennummer 500, Wilmington Street, 2030Antwerp, Belgium) からなるバインダー溶液を、シリカの塗布量が 0.1 g になるように噴霧した。このシートをワイヤから外して、 $150^\circ\text{C}$ で風乾した。

#### 【0033】実施例1

30 切り刻んだシリカ繊維 (Quartz et Silice BP, 521-777 94 Nemours, Cedex, FranceのQC 9/33-20 mmタイプ) 0.185 g と、シリカミクロファイバー (Johns Manville, Insulation Group, PO Box 5108, Denver, CO, USAのQファイバー・104タイプ) 0.09 g とからなる混合物を、攪拌しながら水 ( $3000 \text{ cm}^3$ ) に分散させた。得られた混合物から、比較例1と同じ一段法で多孔性の繊維網状構造体を作った。この多孔性の繊維シートを、ワイヤ上に残したままにした。一連の真っ直ぐなシリカヤーン (Quartz et Silice BP 521-77794 Nemours, Cedex, France製のQuartzel yarn C9 17Z20 QS13) を、ジグを用いて多孔性の繊維シートの表面に  $0.5 \text{ cm}$  の間隔で配置し、それらヤーンを引っ張った状態で適当な位置に保った。手動シート成形機に注意深く水を補充した。切り刻んだシリカ繊維 (QC 9/33-20 mmタイプ) 0.185 g と、シリカミクロファイバー (Qファイバー・104タイプ) 0.09 g とからなる別の混合物を、攪拌しながら水 ( $3000 \text{ cm}^3$ ) に分散させ、それをシート成形機の中に撒き散らして、既にある多孔性の繊維シートとヤーンの上に堆積

させた。このシートをワイヤから外して、150°Cで風乾した。

**【0034】実施例2**

0.5 cmの間隔でシリカヤーンを有する多孔性の繊維シートを実施例1のようにして作り、ワイヤから外して150°Cで風乾した。

**【0035】**この多孔性の繊維シートに、低級脂肪族アルコールに溶かしたナフィオン<sup>®</sup> 1100 EWの5%溶液 (Solutions Technologies Inc., Mendenhall, PA 19357, USA) からなるバインダー溶液を、ナフィオン<sup>®</sup>の乾燥塗布量が0.78 gになるように噴霧した。

**【0036】実施例3**

0.5 cmの間隔でシリカヤーンを有する多孔性の繊維シートを、実施例1のようにして作った。ワイヤ上で成形されて未だ湿っているこの繊維シートに、コロイダルシリカの20重量%溶液 (Ludox<sup>®</sup> AS40; DuPont Specialty Chemicals, Havennummer 500, Wilmington Street, 2030 Antwerp, Belgium) からなるバインダー溶液を、シリカの塗布量が0.1 gになるように噴霧した。\*

表1 ウェブの降伏応力と降伏力

サンプル	平均厚さ (μm)	降伏応力 (Pa · 10 <sup>8</sup> )	降伏力 (N)
比較例1	30	0.06	0.035
比較例2	30	7.5	4.5
比較例3	30	1.1	0.66
実施例1	45	19	17
実施例2	45	40	36
実施例3	45	16	14

**【0039】**比較例1のよう、切り刻んだシリカと極微小のシリカとからなる混合物だけで作ったウェブは、0.06 · 10<sup>8</sup> Pa、及び0.035 Nといった非常に低い降伏応力、及び降伏力を示す。この強度では、ウェブをリールーリール機で扱うには弱すぎる。実施例1に示したように、同じ長さのシリカヤーンを0.5 cmの間隔で構造体に組み入れると、降伏応力と降伏力がそれぞれ19 · 10<sup>8</sup> Pa、及び17 Nというように、2倍を越えて大きくなる。シリカヤーンにより、リールーリール法で取り扱うのに十分強いウェブができた。

**【0040】**表1から明らかなように、比較例2及び3を比較例1と比べることにより、ナフィオンもしくはシリカバインダーをウェブに添加すると、降伏応力、及び降伏力が著しく増すということが分かる。とはいって、バインダーを含有しているウェブの強度は、リールーリール法での取り扱いを考えると未だ低すぎる。しかしながら、バインダーを含有するウェブの中にシリカヤーンを

\* このシートをワイヤから外して、150°Cで風乾した。

**【0037】**比較例1～3、及び実施例1～3で作ったシートから、大きさが20 mm · 100 mmのテスト用のサンプルを切り取った。実施例1、2及び3の場合には、シリカヤーンが100 mmの長さ方向に整列するような方向でサンプルを取った。表面が柔らかなジョーを取り付けたHoundsfield H5K-S Materials Testing Machine、及び比較例1～3に対しては5 Nのロードセル、実施例1～3に対しては100 Nのロードセルを用いて、これらのサンプルの引張強さを評価した。サンプルは全て、最大応力で破断(すなわち引張強度)するではなく、最大応力を越えるとウェブが伸びて、応力が著しく低下するという傾向を示した。これは、シリカ繊維がほどけることにより、ウェブ材の強度が著しく失われる事を示すものであった。その為、最大応力(すなわち降伏応力)、及び最大応力が明らかになる力(すなわち降伏力)について、サンプルの相対的な強度を比較した。結果を表1に示す。

**【0038】**

入れると、降伏応力、及び降伏力が更に著しく改良される。ナフィオンバインダーを含んでいる比較例2のウェブの降伏応力と降伏力は、それぞれ7.5 · 10<sup>8</sup> Pa、及び4.5 Nである。実施例2においてこのウェブに0.5 cmの間隔でシリカヤーンを加えると、降伏応力と降伏力が向上して、それぞれ40 · 10<sup>8</sup> Pa、及び36 Nとなる。同様に、シリカバインダーを含んでいる比較例3のウェブの降伏応力と降伏力は、それぞれ1.1 · 10<sup>8</sup> Pa、及び0.66 Nである。実施例3においてこのウェブに0.5 cmの間隔でシリカヤーンを加えると、降伏応力と降伏力が向上して、それぞれ16 · 10<sup>8</sup> Pa、及び14 Nとなる。

**【0041】**バインダーを含有するウェブにシリカヤーンを添加するとウェブの強度が増すので、大量生産に普通に用いられるリールーリール法に使用するのに適した、十分に強いウェブの製造が可能になる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	7	識別記号	F I	テ-マコ-ド' (参考)
H 0 1 M	4/86		H 0 1 M	4/86
	8/02			8/02
				B
				P
				E
	8/10		8/10	

(72) 発明者 ジョン、マルコム、ガスコイン  
イギリス国バックス、ハイ、ウィコウム、  
ブレッドロー、リッジ、ルーツ、グリー  
ン、リダスカ